

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



541622

(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 26 日 (26.08.2004)

PCT

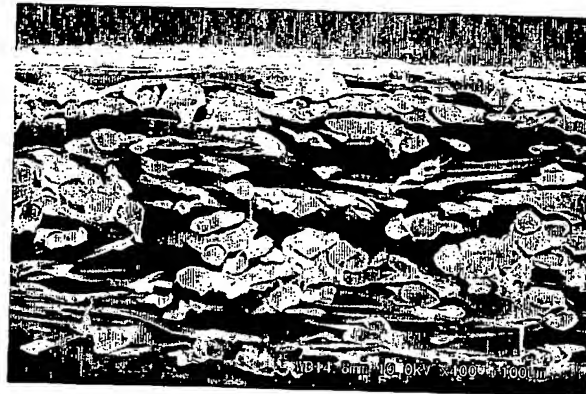
(10) 国際公開番号  
WO 2004/073094 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 2/16, D04H 1/54
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000625
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 23 日 (23.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-015361 2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大和紡績株式会社 (DAIWABO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 Osaka (JP).
- (71) 出願人 (日本についてのみ): ダイワボウポリテック株式会社 (DAIWABO POLYTEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 博之 (YAMAMOTO, Hiroyuki). 木田 達宜 (KIDA, Tatsunori). 上笹 利夫 (KAMISASA, Toshio).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

/続葉有/

(54) Title: SEPARATOR MATERIAL AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, AND ALKALI SECONDARY BATTERY SEPARATOR

(54) 発明の名称: セパレータ材料とその製造方法及びアルカリ二次電池用セパレータ



(57) Abstract: A separator material is in the form of a nonwoven fabric made of extra-fine short fibers of polyolefin having a fineness of less than 0.5 dtex and short fibers of another polyolefin, the latter including polyolefin heat-bondable short fibers, the nonwoven fabric being formed by bonding fibers constituted by flattening at least part of the polyolefin heat-bondable short fibers, followed by sulfonation, the specific surface area of the nonwoven fabric satisfying the range of from 0.6 m<sup>2</sup>/g to 1.5 m<sup>2</sup>/g, the following ranges being also satisfied. (1) In the nonwoven fabric, the ratio (S/C)<sub>E</sub> of the number of carbon atoms (C) to the number of sulfur atoms (S), measured by electron spectroscopy (ESCA), is in the range of from 5 × 10<sup>-3</sup> to 60 × 10<sup>-3</sup>. (2) In the nonwoven fabric, the ratio (S/C)<sub>B</sub> of the number of carbon atoms (C) to the number of sulfur atoms (S), measured by flask combustion method, is in the range of from 2.5 × 10<sup>-3</sup> to 7 × 10<sup>-3</sup>. (3) The ratio [(S/C)<sub>E</sub>/(S/C)<sub>B</sub>] (sulfonation depth) of (S/C)<sub>E</sub> to (S/C)<sub>B</sub> is in the range of from 1.5 to 12, thereby providing a separator material ensuring high self-discharge performance when charge and discharge are repeated and high battery incorporation operation efficiency and high short-circuit resistance; a method of producing the same; and an alkali secondary battery separator.

/続葉有/

WO 2004/073094 A1



(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明のセパレータ材料は、繊維度0.5dtex未満のポリオレフィン極細短繊維と他のポリオレフィン短繊維からなり、他のポリオレフィン短繊維としてポリオレフィン熱接着性短繊維を含み、少なくとも一部の前記ポリオレフィン熱接着性短繊維が扁平化されて構成する繊維を接着し、スルホン化されてなる不織布であり、前記不織布の比表面積が $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲を満たすとともに下記の範囲を満たす。(1)前記不織布における電子分光法(ESCA)により測定される炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比 $(S/C)_E$ が、 $5 \times 10^{-3}$ 以上 $60 \times 10^{-3}$ 以下の範囲。(2)前記不織布におけるフラスコ燃焼法により測定される炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比 $(S/C)_B$ が、 $2.5 \times 10^{-3}$ 以上 $7 \times 10^{-3}$ 以下の範囲。(3) $(S/C)_E$ と $(S/C)_B$ の比 $[(S/C)_E/(S/C)_B]$ (スルホン化深度)が、1.5以上12以下の範囲。これにより、充放電を繰り返したときの自己放電性能が高く、電池組み込み時の工程性や耐ショート性が高いセパレータ材料とその製造方法及びアルカリ二次電池用セパレータを提供する。

## 明 細 書

セパレータ材料とその製造方法及びアルカリ二次電池用セパレータ  
技術分野

本発明は、ポリオレフィン短繊維を含み、スルホン化されてなる不織布であって、アルカリ二次電池、リチウムイオン二次電池、電気二重層  
5 キャパシタ、コンデンサー等の電気化学素子、又はイオン交換セパレータ（イオンキャッチャー）等に用いられるセパレータ材料に関する。特に、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池用途において、自己放電性能の高いセパレータ材料及びアルカリ二次電池用セパレータに関する。

## 10 背景技術

近年、アルカリ二次電池等に用いられるセパレータ材料としては、ポリプロピレン等のポリオレフィン系繊維からなり、親水化処理した不織布が好ましく使用されている。特に、親水化処理としてスルホン化処理を用いたセパレータ材料は、充放電を繰り返したときの自己放電性能が  
15 高いことから好ましく使用されている。しかし、スルホン化処理を用いたセパレータ材料は、ポリオレフィン繊維の強度が劣化し易く、ひいては不織布自体の引張強さの低下を引き起こす。このため、電池の高容量化に伴ってセパレータ材料を薄型化した場合にショートが発生しやすかったりする等電池組み込み時の工程性に問題があった。

20 前記不織布の引張強さの低下を抑制するため、様々な試みがなされている。例えば、下記特許文献 1 では、ポリプロピレン繊維にウォータージェット加工を施し、繊維表面をフィブリル化させて比表面積が  $1.5\text{m}^2/\text{g}$  以上のポリプロピレン繊維とした後に、湿式抄紙して非接触スルホン化処理を施した二次電池用セパレータが提案されている。下記特  
25 許文献 2 では、10vol%以上のイオウ含有化合物ガスの存在下で、大気圧

下にて放電処理を施して、X線光電子分光法により測定されるS/Cとフラスコ燃焼法により測定されるS/Cの比が1.5以上を満たすアルカリ電池用セパレータが提案されている。下記特許文献3では、ポリスチレン等易スルホン化繊維とポリオレフィン系繊維とを混織し、マイルドなスルホン化条件で処理されて、X線光電子分光法により測定されるS/Cとフラスコ燃焼法により測定されるS/Cの比が1.0～5.0を満たすアルカリ電池用セパレータが提案されている。下記特許文献4では、スルホン化されたポリプロピレンからなり、スルホン化度(S/C)が $2.0 \times 10^{-3}$ ～ $5.5 \times 10^{-3}$ を満たし、比表面積が $0.6 \sim 0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ を満たす自己放電性能が良好なアルカリ蓄電池用セパレータが提案されている。さらに下記特許文献5では、分割可能な複数成分の繊維を不織布とし、高圧水流処理し、スルホン化して電池用セパレータにすることが開示されている。

〔特許文献1〕 特開平11-144698号公報

〔特許文献2〕 特開平11-317213号公報

15 〔特許文献3〕 特開平11-297294号公報

〔特許文献4〕 特開2001-313066号公報

〔特許文献5〕 特開2000-215876号公報

しかし、上記セパレータ材料には、以下の問題がある。例えば、特許文献1では、ポリプロピレン繊維の比表面積を大きくすることにより、緩やかなスルホン化処理条件でも高度にスルホン化することができ、繊維強度の低下も抑制することを試みている。しかし、湿式抄紙する前の繊維にウォータージェット加工を施す必要があり、しかもフィブリル化させるのに長時間に亘り加工する必要があるため、生産性が悪くコスト高となる。さらに、単に単繊維の比表面積を大きくし、湿式抄紙しただけでは、充放電を繰り返したときに自己放電を引き起こす場合があった。特許文献2では、10 vol %以上のイオウ含有化合物ガスの存在下で、

大気圧下にて放電処理を採用することにより、イオウ含有原子団を不織布表面側に偏在させ、不織布の深い内部にまでイオウ含有原子団を導入させずにして、不織布の引張強さを維持しようと試みている。また、特許文献 3 では、ポリスチレン等易スルホン化繊維を用いて、マイルドな

5 スルホン化条件で処理することにより、易スルホン化繊維で有効なスルホン酸基量を得て、ポリオレフィン繊維のスルホン化度合いを抑えて繊維強度の低下を抑制しようと試みている。しかし、いずれの電池セパレータも初期から十分な出力性能を維持し難いとともに、経時的に自己放電性能が低下してしまう場合があった。特許文献 4 では、セパレータの

10 スルホン化度 ( $S/C$ ) と比表面積を規定することで充放電 200 サイクル後の自己放電を改良しているが、さらに充放電を繰り返したときに自己放電を抑制することができない場合があった。特許文献 5 では、高圧水流処理後、熱接着性複合繊維を熔融させて構成繊維同士を強固に接着させるため、不織布に引張強さは向上するが、スルホン化処理が不織

15 布内部まで均一にできない場合があった。

#### 発明の開示

本発明は、これらの実情を鑑みてなされたものであり、充放電を繰り返したときの自己放電性能が高く、電池組み込み時の工程性や耐ショート性が高いセパレータ材料とその製造方法及びアルカリ二次電池用セパレータを提供する。

20

本発明のセパレータ材料は、繊維度 0.5 dtex 未満のポリオレフィン極細短繊維と他のポリオレフィン短繊維からなり、他のポリオレフィン短繊維としてポリオレフィン熱接着性短繊維を含み、少なくとも一部の前記ポリオレフィン熱接着性短繊維が扁平化されて構成する繊維を接着した、スルホン化されてなる不織布であり、前記不織布の比表面積が 0.6 m<sup>2</sup>/g 以上 1.5 m<sup>2</sup>/g 以下の範囲を満たすとともに下記の範囲

25

を満たすことを特徴とする。

(1) 前記不織布における電子分光法 (E S C A) により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_E$  が、 $5 \times 10^{-3}$  以上  $60 \times 10^{-3}$  以下の範囲である。

- 5 (2) 前記不織布におけるフラスコ燃焼法により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_B$  が、 $2.5 \times 10^{-3}$  以上  $7 \times 10^{-3}$  以下の範囲である。

(3)  $(S/C)_E$  と  $(S/C)_B$  の比  $[(S/C)_E / (S/C)_B]$  (スルホン化深度) が、1.5 以上 12 以下の範囲である。

- 10 次に本発明のセパレータ材料の製造方法は、繊維度 0.5 dtex 未満のポリオレフィン極細短繊維と他のポリオレフィン短繊維からなり、他のポリオレフィン短繊維としてポリオレフィン熱接着性短繊維を含む繊維を湿式抄紙し、前記ポリオレフィン熱接着性短繊維が熔融する温度で熱処理して、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短繊維を扁平化して
- 15 構成繊維を熱接着させ、次いで、水流交絡処理を施して構成する繊維同士を交絡させ、その後、スルホン化処理を施して硫黄原子を含む官能基を付与し、次いで、熱プレス処理を施して、不織布の比表面積を  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の範囲とすることを特徴とする。

- 次に本発明のアルカリ二次電池用セパレータは、繊維度 0.5 dtex 未満
- 20 のポリオレフィン極細短繊維と他のポリオレフィン短繊維からなり、他のポリオレフィン短繊維としてポリオレフィン熱接着性短繊維を含み、少なくとも一部の前記ポリオレフィン熱接着性短繊維が扁平化されて構成する繊維を接着した、スルホン化されてなる不織布であり、前記不織布の比表面積が  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の範囲を満たす
- 25 とともに下記の範囲を満たすセパレータ材料からなることを特徴とする。

(1) 前記不織布における電子分光法 (E S C A) により測定される炭

素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_E$  が、 $5 \times 10^{-3}$  以上  $60 \times 10^{-3}$  以下の範囲である。

(2) 前記不織布におけるフラスコ燃焼法により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_B$  が、 $2.5 \times 10^{-3}$  以上  $7 \times 10^{-3}$  以下の範囲である。

(3)  $(S/C)_E$  と  $(S/C)_B$  の比  $[(S/C)_E / (S/C)_B]$  (スルホン化深度) が、1.5 以上 12 以下の範囲である。

#### 図面の簡単な説明

図 1 A～F は、本発明に使用する分割型複合短繊維の繊維断面の一例を示す。

図 2 は、本発明の一実施例におけるセパレータ材料を 400 倍に拡大した断面の電子顕微鏡写真を示す。

1 : 第 1 成分、2 : 第 2 成分

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明者等は、上記従来課題を克服するセパレータ材料につき鋭意検討した結果、自己放電性能が、硫黄原子が偏在していることに起因することを見い出した。具体的には、従来のセパレータは不織布の引張強さを維持するため、硫黄原子を不織布の厚み方向における不織布表面付近に偏在させていた。そのため、不織布の厚み方向において電解液の偏在が起り易く、充放電を繰り返した時にセパレータの内部で部分的な液枯れ、液溜まりが発生し易い傾向にあった。さらに、不織布の比表面積においても、単に繊維度を小さく（繊維の太さを細く）して比表面積を調整するだけでは、硫黄原子の偏在化を抑制しつつ、所望の不織布の引張強さを得るのは困難であることを知った。そこで、セパレータ材料の厚み方向におけるスルホン化強度（硫黄原子を含む官能基の量）の分布と不織布の引張強さの関係に着目し、所望の不織布の比表面積を満たす

5 ように熱接着性短繊維を扁平化させた熱接着不織布を、適度な条件でスルホン化することにより、特定のスルホン化強度を有し、セパレータの表面付近と内部との間におけるスルホン化強度の偏在を抑えつつ、十分な不織布の引張強さを有するセパレータ材料が得られることを見出し、  
10 本発明に至った。さらに、上記不織布に所望の不織布の比表面積を満たすように高強度短繊維を含み扁平化させると、より不織布の引張強さを向上させることができ、好ましい。

前記セパレータ材料、又は前記製造方法により得られたセパレータ材料からなるアルカリ二次電池用セパレータは、充放電を繰り返したとき  
10 の自己放電性能が高いとともに、電池組み込み時の工程性や耐ショート性が高い。

本発明でいう自己放電性能とは、電池が自己放電するのを低減させる性能のことをいい、自己放電を低減させる効果の大きいセパレータ材料ほど自己放電性能は高いものである。

15 本発明に用いられる不織布は、繊維度 0.5 dtex 未満のポリオレフィン極細短繊維と他のポリオレフィン短繊維からなり、他のポリオレフィン短繊維としてポリオレフィン熱接着性短繊維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短繊維が扁平化され、構成する繊維が接着された熱接着不織布で構成し、不織布の比表面積を  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の範囲とする。これにより、不織布をスルホン化したとき  
20 に不織布の引張強さの劣化を抑制する一方、不織布の厚み方向（表面から内部にかけて）におけるスルホン化強度の差を抑制することができる。その結果、充放電を繰り返し時におけるセパレータ内部での部分的な液枯れや液溜まり現象を抑制し、経時的に自己放電性能が低下するの  
25 を解消することができる。

さらに、繊維度 0.5 dtex 未満のポリオレフィン極細短繊維と、他のポ



リオレフィン短繊維としてポリオレフィン熱接着性短繊維と繊維強度 5  
c N/dtex以上のポリオレフィン高強度短繊維を含み、少なくとも一部  
のポリオレフィン熱接着性短繊維及び少なくとも一部のポリオレフィン  
高強度短繊維が扁平化され、構成する繊維がポリオレフィン熱接着性短  
5 繊維により接着された熱接着不織布で構成し、不織布の比表面積を 0.  
6 m<sup>2</sup>/g以上 1. 5 m<sup>2</sup>/g以下の範囲に調整する場合でも可能である。

本発明に用いられる繊維度 0. 5 dtex未満のポリオレフィン極細短繊維  
は、断面形状が円形、異形、中空等の繊維断面を有するものが挙げられ  
る。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポ  
10 リブテン-1、ポリメチルペンテン等のホモ、コポリマーのうち少なく  
とも 1 種から選ばれるポリオレフィン樹脂を含むもので構成されたもの  
である。なかでもスルホン化処理における繊維表面改質性（硫黄原子を  
含む官能基の導入し易さ）を考慮すると、ポリプロピレン、プロピレン  
コポリマー、ポリメチルペンテン、及びメチルペンテンコポリマーから  
15 選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

前記ポリオレフィン極細短繊維における繊維度は、0. 5 dtex未満であ  
る。ポリオレフィン極細短繊維における好ましい繊維度の下限は、0. 0  
3 dtexである。好ましい繊維度の上限は、0. 3 dtexである。ポリオレフ  
イン極細短繊維の繊維度を 0. 5 dtex未満とすることにより、不織布の緻  
20 密化を可能とし、耐ショート性を向上させることができる。さらに、繊  
維の比表面積が向上するので、スルホン化処理において比較的弱い条件  
で処理しても、十分なスルホン化強度を得ることができる。その結果、  
電池に組み込んだ場合に自己放電性能の低下を抑制することができる。

前記ポリオレフィン極細短繊維を得る方法として、例えば、ポリオレ  
25 フィン樹脂を単独で紡糸する方法、鞘芯型、並列型の複合紡糸する方法、  
分割型に複合紡糸をした繊維を割繊する方法、海島型に複合紡糸をした

繊維の一部を溶出する方法等が挙げられる。なかでも分割型複合短繊維は、割繊維後の繊維断面が楔型や略台形型等の異形断面であり繊維の比表面積が大きいとともに、後述する水流交絡処理時に割繊維とともに交絡がなされて不織布厚み方向にも適度に繊維が配向する。そのため、スルホン化処理によって硫黄原子を含む官能基は、不織布内部にまで導入させることが容易となり、好ましい。

また、前記ポリオレフィン極細短繊維のうち少なくとも一部の短繊維は、湿式抄紙時の熱処理や厚み加工時の熱プレス処理等によって扁平化されると、繊維の比表面積がさらに向上する。その結果、不織布の比表面積を向上させることができ、好ましい。特に、不織布表層部を構成するポリオレフィン極細短繊維の扁平化の割合を不織布内部よりも多くすることにより、不織布表層部よりも不織布内部により大きい空隙を確保することができる。そのため、スルホン化処理、特に $\text{SO}_3$ ガス処理において反応物質が不織布内部に滞留し易くなって、硫黄原子を含む官能基は不織布内部に導入され易くなるものと推定する。上記「不織布表層部」とは、不織布の厚み全体を100としたとき、不織布表面から深さにして20までの部分のことをいう。また、前記「扁平化の割合」は、セパレータ材料の断面を拡大観察し、構成する繊維が外力等によって扁平化されたときの程度を目視で、あるいは扁平化前後における繊維の最大差し渡し長さとは前記最大差し渡し長さに対して垂直方向のうち最大となる部分の長さの比で求められる扁平率を比較して判断した。図2に本発明のセパレータ材料の断面における電子顕微鏡写真（倍率400）を示す。図2によればポリオレフィン極細短繊維及び他のポリオレフィン短繊維からなる構成繊維の扁平化の割合において、不織布表層部の方が不織布内部よりも扁平化が進んでいることが判る。

前記分割型複合短繊維の具体的な組み合わせとしては、ポリメチルペ

ンテン、ポリプロピレン、ポリエチレン、又はこれらのコポリマーのうち少なくとも2成分から選ばれるポリオレフィン樹脂であることが好ましい。図1A-Fに前記分割型複合短繊維の繊維断面の一例を示す。符号1は第1成分、符号2は第2成分を示す。

- 5 前記ポリオレフィン極細短繊維は、不織布100質量部としたとき、20質量部以上80質量部以下の範囲であることが好ましい。より好ましいポリオレフィン極細短繊維の含有量の下限は、30質量部である。さらに好ましいポリオレフィン極細短繊維の含有量の下限は、35質量部である。より好ましいポリオレフィン極細短繊維の含有量の上限は、
- 10 60質量部である。さらに好ましいポリオレフィン極細短繊維の含有量の上限は、55質量部である。ポリオレフィン極細短繊維の含有量が20質量部未満であると、不織布を緻密にすることが困難となり、耐ショート性に劣る。さらに、不織布の比表面積が小さく、ひいては自己放電性能が低下する傾向となる。ポリオレフィン極細短繊維の含有量が80
- 15 質量部を超えると、不織布が緻密になり過ぎるため、ガス通過性が低下して内圧、内部抵抗が上昇する傾向となる。さらに、不織布の比表面積が大きくなり過ぎるため、所望の $(S/C)_E$ と $(S/C)_B$ の比を得ることが困難となる場合がある。

- 例えば、前記ポリオレフィン極細短繊維として前記分割型複合短繊維
- 20 を用いる場合、分割型複合短繊維の割繊の割合によって不織布の比表面積が左右されるので、上記ポリオレフィン極細短繊維の含有量となるように分割型複合短繊維の含有量や割繊割合を調整するとよい。分割型複合短繊維は不織布100質量部としたとき、20質量部以上80質量部以下の範囲であることが好ましい。より好ましい分割型複合短繊維の含有量の下限は、30質量部である。さらに好ましい分割型複合短繊維の含有量の下限は、35質量部である。より好ましい分割型複合短繊維の
- 25

含有量の上限は、60質量部である。さらに好ましい分割型複合短繊維の含有量は、55質量部である。

前記分割型複合短繊維における割繊維率は、50%以上であることが好ましい。より好ましい割繊維率の下限は、60%である。前記分割型複合短繊維における割繊維率が50%未満であると、ポリオレフィン極細短繊維の含有量の調整が困難となる場合がある。例えば、分割型複合短繊維における割繊維率が50%であれば、所望のポリオレフィン極細短繊維を得るのに不織布100質量部としたとき分割型複合短繊維を少なくとも40質量部含有するようにするとよい。

10 本発明のセパレータ材料は、前記ポリオレフィン極細短繊維以外に、他のポリオレフィン短繊維で構成される。不織布を100質量部としたとき、他のポリオレフィン短繊維は80質量部以下20質量部以上の範囲にあることが好ましい。より好ましい他のポリオレフィン短繊維の含有量の下限は、40質量部である。さらに好ましい他のポリオレフィン短繊維の含有量の下限は、45質量部である。より好ましい他のポリオレフィン短繊維の含有量の上限は、70質量部である。さらに好ましい他のポリオレフィン短繊維の含有量の上限は、65質量部である。なお、必要に応じて、ポリオレフィン極細短繊維及び他のポリオレフィン短繊維以外の短繊維を本発明の効果を損なわない範囲で含んでもよい。

20 前記他のポリオレフィン短繊維として、繊維度を0.5 dtex以上5 dtex以下の範囲とするポリオレフィン樹脂で構成された短繊維を用いることが好ましい。より好ましい他のポリオレフィン短繊維の繊維度の下限は、0.8 dtexである。より好ましい他のポリオレフィン短繊維の繊維度の上限は、3 dtexである。不織布が繊維度の異なった短繊維で構成されると、  
25 ポリオレフィン極細短繊維に比べ繊維強度が大きく、不織布の引張強さが向上するだけでなく、所望の不織布比表面積に調整し易く、好ましい。

他のポリオレフィン短繊維の繊維度が0.5 dtex未満であると、不織布を構成する繊維が実質極細短繊維のみとなり、不織布が緻密になり過ぎるため、ガス通過性が低下して内圧、内部抵抗が上昇する傾向にある。さらに、不織布の比表面積が大きくなり過ぎて所望の $(S/C)_E$ と $(S/C)_B$ の比を得ることが困難となる。一方、他のポリオレフィン短繊維の繊維度が5 dtexを超えると、所望の不織布比表面積が得られない恐れがある。

本発明のセパレータ材料は、適度な比表面積を有するとともに高い引張強さの不織布を得るために、前記他のポリオレフィン短繊維としてポリオレフィン熱接着性短繊維を含むことが重要である。そして、前記ポリオレフィン熱接着性短繊維のうち少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短繊維は扁平化され、熔融されることにより、構成する繊維同士の接着性を高めるとともに、繊維の比表面積を高めた熱接着不織布となす。特に、不織布表層部を構成するポリオレフィン熱接着性短繊維の扁平化の割合を不織布内部よりも多くすることにより、不織布表層部よりも不織布内部により大きい空隙を確保することができる。さらに、スルホン化処理、特に $SO_3$ ガス処理において、反応物質は不織布内部に滞留し易くなり、硫黄原子を含む官能基が不織布内部に導入され易くなるものと推定する。

前記ポリオレフィン熱接着性短繊維を構成するポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1等のホモ、コポリマーのうち少なくとも1種から選ばれる樹脂が挙げられる。特に、前記ポリオレフィン極細短繊維の融点よりも10℃以上低い融点を持つ樹脂は、不織布の比表面積を調整し易く、好ましい。

前記ポリオレフィン熱接着性短繊維の断面形状は、円形、異形、中空等の繊維断面を有する単一、又は複合形態が挙げられる。ポリオレフィン熱接着性短繊維として、前記ポリオレフィン極細短繊維を構成する成

分の融点よりも10℃以上低い融点を持つポリオレフィン樹脂（以下、「低融点ポリオレフィン樹脂」という）を1成分（熱接着成分）とし、前記低融点ポリオレフィン樹脂が少なくとも繊維表面の20%を占める繊維であることが好ましい。ポリオレフィン熱接着性短繊維における熱  
5 接着成分の融点がポリオレフィン極細短繊維を構成する成分の融点の10℃未満であると、ポリオレフィン熱接着性短繊維を熔融させたときにポリオレフィン極細短繊維も熔融してしまうので、繊維間空隙を閉塞してしまい、所望の不織布比表面積が得られない場合がある。

前記ポリオレフィン熱接着性短繊維のうち、低融点ポリオレフィン樹脂を鞘成分とし、低融点ポリオレフィン樹脂より融点が10℃以上高い  
10 ポリオレフィン樹脂（以下、高融点ポリオレフィン樹脂という）を芯成分とする鞘芯型複合短繊維は、不織布を構成する繊維を熱接着させたときの不織布の引張強さが高いとともに、スルホン化処理したときに繊維強度の劣化が少なく、好ましい。より好ましい鞘芯型複合繊維の形態は、  
15 鞘成分と芯成分とが同心円状に配置されたものである。

具体的な鞘芯型複合短繊維の組み合わせとしては、高密度ポリエチレン／ポリプロピレン、プロピレンコポリマー／ポリプロピレン等が挙げられ、特に所望の比表面積を維持しつつ、より高い不織布の引張強さを  
20 得るのであれば、鞘成分の繊維融点が140℃以下のエチレンープロピレンコポリマー／ポリプロピレン、エチレンーブテンープロピレンコポリマー／ポリプロピレンの組み合わせが熱接着部の強力が大きく、好ましい。なお、融点はJIS-K-7121(DSC法)に準じ測定したものをいう。

前記他のポリオレフィン短繊維のうち前記ポリオレフィン熱接着性短繊維の占める割合は、50mass%以上90mass%以下の範囲で含有する  
25 ことが好ましい。より好ましいポリオレフィン熱接着性短繊維の含有量の下限は、60mass%である。より好ましいポリオレフィン熱接着性短

- 繊維の含有量の上限は、80 mass%である。他のポリオレフィン短繊維のうちポリオレフィン熱接着性短繊維の占める割合が50 mass%未満であると、スルホン化処理後の不織布の引張強さが低下する恐れがある。さらに、湿式抄紙後に熱接着した熱接着不織布を水流交絡した際に、繊維同士の熱接着が不十分であると、繊維が水流によって飛散するか、あるいはノズル筋が発生して均一な不織布地合いが得られない。また、水流により三次元的交絡が過度に進行して、不織布厚み方向に繊維が配向されて不織布の引張強さが低下する恐れがある。上記の結果、十分な自己放電性能及び耐ショート性が得られない恐れがある。ポリオレフィン熱接着性短繊維の占める割合が90 mass%を超えると、熔融した低融点ポリオレフィン樹脂によって繊維間の空隙が閉塞されて、所望の不織布比表面積が得られない恐れがある。

- 前記ポリオレフィン熱接着性短繊維における繊維度は、0.5 dtex以上4 dtex以下の範囲であることが好ましい。より好ましいポリオレフィン熱接着性短繊維の繊維度の下限は、0.8 dtexである。より好ましいポリオレフィン熱接着性短繊維の繊維度の上限は、3 dtexである。ポリオレフィン熱接着性短繊維の繊維度が0.5 dtex未満であると、不織布が緻密になり過ぎてガス通過性が低下し、内圧、内部抵抗が上昇する傾向にある。ポリオレフィン熱接着性短繊維の繊維度が4 dtexを超えると、所望の不織布比表面積が得られない恐れがある。

- また、本発明のセパレータ材料は、適度な比表面積を有するとともに高い引張強さの不織布を得るために、前記他のポリオレフィン短繊維として繊維強度5 cN/dtex以上のポリオレフィン高強度短繊維を含むことが好ましい。そして、前記ポリオレフィン高強度短繊維のうち少なくとも一部は扁平化されることにより、高強度短繊維による不織布引張強さの向上と、繊維の比表面積を高めて所

望の不織布比表面積を有する不織布が得られ、好ましい。特に、不織布表層部を構成するポリオレフィン高強度短繊維の扁平化の割合を不織布内部よりも多くすることにより、不織布表層部よりも不織布内部により大きい空隙を確保することができる。

- 5 前記ポリオレフィン高強度短繊維の繊維強度は、 $5 \text{ c N/dtex}$ 以上であることが好ましい。より好ましいポリオレフィン高強度短繊維の繊維強度の下限は、 $7 \text{ c N/dtex}$ である。ポリオレフィン高強度短繊維の繊維強度を $5 \text{ c N/dtex}$ 以上とすることによって、所望の不織布の引張強さを確保することが可能となる。前記ポリオレフィン高強度短繊維の繊維
- 10 度は、 $1 \text{ dtex}$ 以上 $3 \text{ dtex}$ 以下の範囲にあることが好ましい。ポリオレフィン高強度短繊維の繊維度を上記範囲とすることにより、所望の不織布比表面積を得ることが容易となる。より好ましいポリオレフィン高強度短繊維の繊維度の下限は、 $1.2 \text{ dtex}$ である。より好ましいポリオレフィン高強度短繊維の繊維度の上限は、 $2 \text{ dtex}$ である。

- 15 前記ポリオレフィン高強度短繊維に用いられるポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、超高分子量ポリエチレン等のホモ又はコポリマーが挙げられる。なかでもポリプロピレン樹脂が安価に所望の高強度短繊維が得られる点で好ましい。

- 前記他のポリオレフィン短繊維として、前記ポリオレフィン熱接着性
- 20 短繊維以外に、ポリオレフィン熱接着性短繊維の熱接着成分（低融点ポリオレフィン成分）の融点より $10^\circ\text{C}$ 以上高いポリオレフィン樹脂で構成される繊維（以下、「高融点ポリオレフィン短繊維」という）を含んでもよい。前記ポリオレフィン樹脂として、例えば、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のホモ、コポリマーのうち少なくとも1種から選
- 25 ばれる樹脂が挙げられる。ポリオレフィン熱接着性短繊維における熱接着成分の融点が高融点ポリオレフィン短繊維を構成する成分の融点の1



0℃未満であると、ポリオレフィン熱接着性短繊維を熔融させたときに高融点ポリオレフィン短繊維も熔融してしまうので、繊維間空隙を閉塞してしまい、所望の不織布比表面積が得られない恐れがある。高融点ポリオレフィン短繊維の断面形状は、円形、異形、中空等の繊維断面を有する単一、又は複合形態が挙げられる。高融点ポリオレフィン短繊維として、前記ポリオレフィン高強度短繊維を用いると、本発明の効果を有効に発揮することができる。

また、前記高融点ポリオレフィン短繊維のうち少なくとも一部の短繊維は、湿式抄紙後、高圧水流処理前の熱処理や厚み加工時の熱プレス処理等によって扁平化されると比表面積が向上し、好ましい。とくに、湿式抄紙ウェブを作製して抄き合わせ、次いでシリンダードライヤー機を用いて加熱加圧処理するのが好ましい。また、高融点ポリオレフィン短繊維として前記ポリオレフィン高強度短繊維を用いると、不織布の比表面積及び不織布の引張強さを両立することができ、好ましい。

構成する繊維を扁平化させることによって、又はポリオレフィン熱接着性繊維で扁平化させて熱接着させることによって得られる不織布の比表面積は、 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲を満たすものである。好ましい比表面積の下限は、 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ である。好ましい比表面積の上限は、 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ である。不織布の比表面積が $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 未満である、又は $1.5\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、所望のスルホン化深度を得ることが困難となる。

また、下記（式1）に示す不織布を構成する繊維の比表面積から算出した不織布の見掛け比表面積に対する、不織布の比表面積の割合（以下、「比表面積増加率」という）が115%以上200%以下の範囲となるようにポリオレフィン極細短繊維、ポリオレフィン熱接着性短繊維及び／又はポリオレフィン高強度短繊維の含有量、扁平度合い等を調整することが好ましい。

比表面積増加率（％）＝（不織布の比表面積／不織布の見掛け比表面積）×１００・・・（式１）

ここでいう繊維の比表面積から算出した不織布の見掛け比表面積とは、出発繊維原料の形態での単繊維の比表面積をそれぞれ算出し、それぞれの単繊維が不織布に占める割合に乗じて、それらを合計した値である。例えば、ポリオレフィン極細短繊維が分割型複合短繊維を割織して得られたものであれば、分割型複合短繊維の繊維度、繊維度から円形断面に換算して求められる繊維径、繊維を構成する樹脂の密度、繊維長、及び割織率からポリオレフィン極細短繊維の比表面積を算出できる。比表面積増加率は、繊維が一般に扁平化されると繊維の質量変化のないまま表面積が増大する、すなわち比表面積が増大するので、出発繊維原料の形態からどの程度扁平化されたか、又はポリオレフィン熱接着性短繊維がどの程度熔融し、構成繊維がどの程度接着されたかを示す指標として用いた。比表面積増加率が１００％を超えると比表面積は増加したことを意味し、１００％未満であると比表面積が減少したことを指す。比表面積増加率が１１５％未満であると、構成する繊維の扁平化が十分になされておらず、スルホン化強度及び不織布の引張強さにおいて所望の範囲を満たす不織布が得られない。比表面積増加率が２００％を超えると、構成する繊維の扁平化が進み過ぎて、電池としたときに内部抵抗が高くなる傾向にある。

上記のようにして得られるセパレータ材料は、下記の範囲を満たす。前記（ $S/C$ ）<sub>E</sub>は、電子分光法(ESCA)により不織布の表面から１０nmまでの深度で測定される炭素原子数（C）に対する硫黄原子数（S）の比であり、不織布表面付近がどの程度スルホン化されたかを示す指標である。（ $S/C$ ）<sub>E</sub>が大きいほどスルホン化強度が大きい。すなわち高度にスルホン化されたことを示す。（ $S/C$ ）<sub>E</sub>は、 $5 \times 10^{-3}$ 以上

60 × 10<sup>-3</sup>以下の範囲である。好ましい (S/C)<sub>E</sub> の下限は 10 × 10<sup>-3</sup> である。好ましい (S/C)<sub>E</sub> の上限は 30 × 10<sup>-3</sup> である。

(S/C)<sub>E</sub> が 5 × 10<sup>-3</sup> 未満であると、不織布表面付近に硫黄原子を含有する官能基の導入された量が少なく、電解液の吸液性が不十分となり、自己放電性能を満足する電池が得られない。(S/C)<sub>E</sub> が 60 × 10<sup>-3</sup> を超えると、不織布表面付近における繊維表面の酸化劣化が著しく、不織布の引張強さが低下する恐れがある。

なお、電子分光法 (E S C A) により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比 (S/C)<sub>E</sub> の測定条件は、下記のとおりである。

[電子分光法 (E S C A)]

X線光電子分光計 (P E R K I N E L M A R 製 アルバックファイ E S C A 5 5 0 0 M T) を用いて、励起源として M g - K α 線、印加電圧を 15 k v、ビーム電流値を 10 m A、脱出角度を 45° として、不織布表面から炭素原子 (C 1s)、硫黄原子 (S 2p)、それぞれのピーク面積を測定し、光イオン化断面積補正をして、炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比 (S/C)<sub>E</sub> を測定した。

前記 (S/C)<sub>B</sub> は、フラスコ燃焼法により測定される不織布全体の炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比であり、不織布全体がどの程度スルホン化されたかを示す指標であり、(S/C)<sub>B</sub> が大きいほどスルホン化強度が大きい、すなわち高度にスルホン化されたことを示す。(S/C)<sub>B</sub> は、2.5 × 10<sup>-3</sup> 以上、7 × 10<sup>-3</sup> 以下の範囲である。好ましい (S/C)<sub>B</sub> の下限は、3 × 10<sup>-3</sup> 以上である。好ましい (S/C)<sub>B</sub> の上限は、5 × 10<sup>-3</sup> 以下である。(S/C)<sub>B</sub> が 2.5 × 10<sup>-3</sup> 未満であると、不織布表面付近に硫黄原子を含有する官能基の導入された量が少なくなるため、電解液の吸液性が不十分となり、

自己放電性能を満足する電池が得られない。さらに、非常に弱い条件でスルホン化処理をすることとなり、不織布全体に均一にスルホン基を導入することが困難となる恐れがある。 $(S/C)_B$ が $7 \times 10^{-3}$ を超えると、逆に強い条件でスルホン化処理をすることとなり、不織布の引張

5 強さが低下する傾向にある。

なお、フラスコ燃焼法により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_B$  の測定条件は、下記のとおりである。

[フラスコ燃焼法]

(1) 吸収液の調製

10  $NaHCO_3$  84 mg を純水 100 ml に溶かし、31%  $H_2O_2$  溶液を 1 ml 加え、吸収液を調製した。

(2) 試料の調製

不織布から試料 1 g を採取し、13% 水酸化カリウム水溶液に 30 分間浸漬する。しかる後に水道水で 30 分間洗浄し、さらに純水で 30 分  
15 間洗浄する。次いで、60℃で1時間乾燥して試料を調製した。

(3) 酸素燃焼フラスコ法

燃焼フラスコ内に前記吸収液 5 ml を入れ、内壁を純水で濡らす。次に、前記試料を 20 mg 精秤し、無灰濾紙 (5 C) に包み白金籠にセットした後、フラスコ内を酸素で 30 秒間満たす。しかる後に、白金籠に通電 (引火) し試料を燃焼させる。燃焼後は、時折フラスコ注液部に純水を注ぎ足しながらよく振り、5 分間冷却する。冷却後、注液部の純水により内壁を洗浄し数分間放置する。燃焼フラスコの吸収液をメスフラスコで 50 ml に定容し、測定溶液を採取した。

(4)  $(S/C)_B$  の測定

25 イオンクロマト装置 (DIONEX 製、DX-100) を用い、前記測定溶液の  $SO_4^{2-}$  濃度を測定し、 $SO_4^{2-}$  濃度と試料質量から  $(S/$

C)  $B$  を算出した。

次に、前記  $(S/C)_E$  と  $(S/C)_B$  の比 (スルホン化深度) は、不織布表面付近のスルホン化強度と不織布全体のスルホン化強度とを比較するものであって、言い換えれば、不織布内部までどの程度スルホン化されたかを示す指標である。スルホン化深度が小さいほど、不織布表面付近のスルホン化強度と不織布全体のスルホン化強度の差が少ない、言い換えれば不織布表面付近と内部にスルホン化強度の差が少ないことを示す。スルホン化深度を 1.5 以上 12 以下の範囲とすることにより、セパレータの表面付近と内部との間におけるスルホン化強度の偏在を抑えて、不織布の厚み方向において電解液の偏在が起らないようにすることができる。その結果、充放電を繰り返した時にセパレータの内部で部分的な液枯れ、液溜まりが発生することを抑えることができ、高い自己放電性能を達成するのである。好ましいスルホン化深度の下限は、2 である。好ましいスルホン化深度の上限は、9 である。より好ましいスルホン化深度の上限は、7 である。さらにより好ましいスルホン化深度の上限は、5 である。スルホン化深度を 1.5 未満とするには、強い条件のスルホン化処理をすることとなり、不織布の引張強さが低下する傾向にある。スルホン化深度が 12 を超えると、電解液の偏在が起り、自己放電性能が低下する傾向にある。

前記不織布における日本工業規格 (JIS) -L-1096 に準じて測定される不織布縦方向の引張強さは 100N/5cm 以上であることが好ましい。より好ましい不織布の引張強さは 110N/5cm 以上である。不織布縦方向の引張強さが 100N/5cm 未満であると、従来の内部までスルホン化されたセパレータ材料と同様に、耐ショート性に劣るからである。

本発明のセパレータ材料の厚みは、60  $\mu$ m 以上 220  $\mu$ m 以下の範囲であることが好ましい。より好ましい厚みの下限は 100  $\mu$ m である。

さらに好ましい厚みの下限は、 $120\mu\text{m}$ である。より好ましい厚みの上限は $200\mu\text{m}$ である。セパレータ材料の厚みが $60\mu\text{m}$ 未満であると、所望の比表面積及び不織布縦方向の引張強さを得るのが困難となる恐れがある。セパレータ材料の厚みが $220\mu\text{m}$ を超えると、電池内に  
5 組み込むセパレータの量、電解液量が制限されて、自己放電性能等の電池性能に影響を及ぼす。

本発明のセパレータ材料の目付は、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $90\text{g}/\text{m}^2$ 以下の範囲であることが好ましい。より好ましい目付の下限は $50\text{g}/\text{m}^2$ である。より好ましい目付の上限は $80\text{g}/\text{m}^2$ である。セパレータ材料の目付を $30\text{g}/\text{m}^2$ 以上  
10  $90\text{g}/\text{m}^2$ 以下の範囲とすることにより、所望の比表面積及び不織布縦方向の引張強さを得ることができ、好ましい。

本発明のセパレータ材料において、下記に示す耐熱アルカリ質量減少率は、 $5\text{mass}\%$ 以下を示すことが好ましい。より好ましい耐熱アルカリ質量減少率の上限は、 $3\text{mass}\%$ である。前記耐熱アルカリ質量減少率は、  
15 下記の如く高温のアルカリ水溶液に浸漬したときの経時的な質量変化を評価するものであり、充放電を繰り返したときの電池内部状態を擬似的に表すものであり、自己放電性能の指標として用いられる。耐熱アルカリ質量減少率が小さいほど、充放電を繰り返した後の自己放電が少ないことを示し、例えば $500$ 時間浸漬後の耐熱アルカリ質量減少率は、充  
20 放電 $1500$ サイクル後の自己放電性能に相当し、 $1000$ 時間浸漬後の耐熱アルカリ質量減少率は、充放電 $3000$ サイクル後の自己放電性能に相当するものと推定される。

〔耐熱アルカリ質量減少率〕

2 リットルのビーカーに $35\%$ 水酸化カリウム水溶液を1リットル入  
25 れ、 $80^\circ\text{C}$ に加熱して恒温状態とする。セパレータ材料を $20\text{cm}$ 四方に切断して、恒温室で水分平衡状態に至らせたサンプルを予め質量を有

効数字 4 桁測定しておく。前記サンプルを水酸化カリウム水溶液に浸漬して経時的な質量変化を読み、質量減少率とした。なお、後述する実施例においては、水酸化カリウム水溶液に 1 0 0 0 時間浸漬後の質量減少率を求めた。

- 5      本発明のセパレータ材料において、下記に示す突き刺し強力は、6 N 以上を示すことが好ましい。より好ましい突き刺し強力の下限は、7 N である。前記突き刺し強力は、電極等のバリや充放電の繰り返しにより発生するデンドライド等異物が対極へ到達したり、破損したりして発生するショート性の指標として用いられる。突き刺し強力が大きいほど電池組み込み時や充放電を繰り返した時のショート率が少ないことを示す。

〔突き刺し強力〕

- カトーテック（株）製「K E S - G 5    ハンディー圧縮試験機」を用いて、縦 3 0 mm、横 1 0 0 mm の大きさに裁断した不織布を 4 枚準備して試料とし、試料の上に縦 4 6 mm、横 8 6 mm、厚み 7 mm のアルミ板の中央部に直径 1 1 mm の孔を有する押さえ板を載置した後、先端部が 1 mm  $\phi$  の球状部、軸の部分が底面直径 2 . 2 mm、高さ 1 8 . 7 mm の円錐状になった針を、2 mm / 秒の速度で押さえ板の孔の中央に垂直に突き刺した時の最大荷重（N）を試料 1 枚につき任意に 1 5 箇所測定し、その平均値を突き刺し強力とした。

- 20      次に、本発明のセパレータ材料の詳細な内容を製造方法とともに説明する。前記構成繊維を含有してなる繊維ウェブの形態は、カード法、エアレイ法等により得た乾式ウェブ、湿式法により得た湿式抄紙ウェブ等の短繊維ウェブが用いられる。なかでも前記構成繊維の繊維長が 3 mm 以上 2 5 mm 以下の範囲で構成される湿式抄紙ウェブは、均質なウェブを得る点で好ましい。より好ましい繊維長の下限は、5 mm である。より好ましい繊維長の上限は、1 5 mm である。構成繊維の繊維長が 3 m

m未満であると、後述する水流交絡処理時に繊維が飛散して不織布の最大孔径が大きくなる傾向にあり、均質な不織布を得るのが困難となる。構成繊維の繊維長が25mmを超えると、スラリー中における繊維の分散性が悪くなって均質な不織布を得るのが困難となり、不織布の最大孔径が大きくなる傾向にある。

前記湿式抄紙ウェブを得る方法としては、常套の湿式抄紙機を用いて作製することができる。湿式抄紙ウェブを得る具体的な一例としては、まず前記構成繊維を所望の範囲となるように混合し、0.01mass%以上0.6mass%以下の範囲の濃度になるように水に分散させてスラリーを調製する。このとき、ポリオレフィン極細短繊維として分割型複合短繊維を用いる場合、湿式抄紙する前工程において、少なくとも一部の分割型複合短繊維を予備的に割繊して、ポリオレフィン極細短繊維を形成させておくことが好ましい。前記処理を行うことにより、ポリオレフィン極細短繊維は不織布中に略均一に分散されて、適度な比表面積を有する不織布を得ることができる。上記予備的割繊処理としては、スラリーを調整する段階における離解処理及び／又は叩解処理で処理することが挙げられる。具体的には、パルパーを用いて予備的割繊処理すると、離解・叩解処理が同時に行われるので、好ましい。

次いで、前記スラリーから円網式、短網式、あるいは長網式等の湿式抄紙機を用いて湿式抄紙ウェブを作製する。このとき、円網式湿式抄紙機を用いた円網式湿式抄紙ウェブを少なくとも1層用いると、不織布縦方向の引張強さが向上し、好ましい。得られた湿式抄紙ウェブは、1層で、又は2層以上に抄き合わせて毛布等の搬送用支持体で搬送されて、シリンダードライヤー、熱ロール等公知の熱処理機を用いて、乾燥させるか、又はポリオレフィン熱接着性短繊維が熔融する温度より高い温度で熱処理して、繊維同士を熱接着させて湿式抄紙を得る。特に後述する



水流交絡処理を施す場合であれば、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短繊維を扁平化させて構成する繊維同士を熱接着させることが好ましい。ポリオレフィン熱接着性短繊維を扁平化させて構成する繊維同士を熱接着させることにより、水流交絡処理による不織布の引張強さの低下を抑制することができ、過度に熱処理する必要がなくなるからである。ポリオレフィン熱接着性短繊維を扁平化させるには、適度な加圧状態とすることがよく、例えば20 N/cm以上100 N/cm以下の範囲にある線圧で処理することが好ましい。

また、熱処理温度は、ポリオレフィン熱接着性短繊維以外の繊維が溶融する温度より低い温度で熱処理することが好ましい。ポリオレフィン熱接着性短繊維以外の繊維の溶融する温度を超えると、空隙が閉塞されて、比表面積が減少する恐れがあるからである。例えば、ポリオレフィン熱接着性短繊維として、鞘成分を低融点ポリオレフィン樹脂とし、芯成分を鞘成分の融点より10℃以上高い融点を有する高融点ポリオレフィン樹脂とした鞘芯型複合短繊維を用い、ポリオレフィン極細短繊維をポリオレフィン熱接着性短繊維の鞘成分の融点より10℃以上高い融点を有するポリオレフィン樹脂とした場合、熱処理温度は鞘成分の融点以上、芯成分及びポリオレフィン極細短繊維の融点より10℃低い温度以下とすることが好ましい。

次いで、繊維ウェブ、特に前記湿式抄紙に水流交絡処理を施して繊維同士を交絡することが好ましい。前記ポリオレフィン極細短繊維として分割型複合短繊維を用いる場合、水流交絡処理により十分に割繊されていない分割型複合短繊維を割繊して極細短繊維が形成される。さらに主として不織布表層部の繊維が解かれて再配列される。水流交絡処理は、孔径0.05 mm以上0.5 mm以下の範囲にあるオリフィスが0.3 mm以上1.5 mm以下の間隔で設けられるノズルから、水圧2 MPa

以上 10 MPa 以下の範囲の水流を不織布の表裏にそれぞれ 1 回以上噴射するとよい。より好ましい水圧の下限は、3 MPa である。より好ましい水圧の上限は、8.5 MPa である。水圧を上記範囲とすることにより、不織布の厚み方向において過度に繊維が配向されることなく、主として不織布表層部において繊維が解かれて再配列される。そのため、スルホン化処理、特に  $\text{SO}_3$  ガス処理において反応物質が不織布表層部から適度に入り込み、不織布内部に滞留して、硫黄原子を含む官能基を不織布内部に導入し易くするものと推定する。例えば、前記湿式抄紙がポリオレフィン熱接着性短繊維により熱接着したものであれば、水流交絡処理により構成繊維を再配列させたとしても、熱接着された部分は完全に崩壊しないように処理するのが好ましい。

水流交絡処理された不織布は、ポリオレフィン熱接着性短繊維の融点未満の温度で熱処理して乾燥させるか、ポリオレフィン熱接着性短繊維の融点以上の温度で熱処理して、ポリオレフィン熱接着性短繊維を再度溶融させて構成する繊維同士を熱接着させるとよい。上記操作によって、水流交絡処理されてなる湿式不織布の比表面積は、適度な範囲に調整されるとともに、不織布縦方向の引張強さを維持することで、最終的に得られるセパレータ材料の引張強さを維持することができる。水流交絡処理後の熱処理は、得ようとするセパレータ材料の比表面積を決定する因子の一つであり、過度にポリオレフィン熱接着性短繊維を溶融させると比表面積が低下する、又はスルホン化深度が大きくなる可能性があるため、ポリオレフィン熱接着性短繊維の融点未満の温度で熱処理することがより好ましい。より好ましい水流交絡処理後の不織布の熱処理温度は、ポリオレフィン熱接着性短繊維の融点より 5℃ 以上低い温度である。

そして、前述の方法により得られる不織布は、スルホン化処理が施されて硫黄原子を含む官能基を付与される。スルホン化処理としては、濃

硫酸処理、発煙硫酸処理、クロロスルホン酸処理、 $\text{SO}_3$ ガス処理等が挙げられる。なかでも、 $\text{SO}_3$ ガス処理は反応性が高く、 $\text{SO}_3$ ガスが不織布内部にまで浸透し易い点で好ましい。 $\text{SO}_3$ ガス処理における反応温度は、 $40^\circ\text{C}$ 以上 $90^\circ\text{C}$ 以下の範囲であることが好ましい。より好ましい反応温度の下限は、 $50^\circ\text{C}$ である。より好ましい反応温度の上限は、 $70^\circ\text{C}$ である。反応温度が $40^\circ\text{C}$ 未満であると、反応性に乏しくなるため反応時間を上げる必要があり、生産性が低下する。反応温度が $90^\circ\text{C}$ を超えると、反応性が著しく高くなるため不織布の引張強さの低下等の弊害を生じる恐れがある。

- 10 前記 $\text{SO}_3$ ガス処理におけるガス濃度は、 $1\text{ vol}\%$ 以上 $30\text{ vol}\%$ 以下の範囲であることが好ましい。より好ましいガス濃度の下限は、 $5\text{ vol}\%$ である。より好ましいガス濃度の上限は、 $20\text{ vol}\%$ である。ガス濃度が $1\text{ vol}\%$ 未満であると、反応性が乏しくなるため反応温度を上昇させる等を必要とし、生産性が低下する。ガス濃度が $30\text{ vol}\%$ を超え  
15 ると、反応時の不織布表面温度が無視できず、不織布の引張強さの低下等の弊害を生じる恐れがある。

- 前記 $\text{SO}_3$ ガス処理における反応時間は、 $10$ 秒以上 $600$ 秒以下の範囲で処理することが好ましい。より好ましい反応時間の下限は、 $30$ 秒である。より好ましい反応時間の上限は、 $120$ 秒である。反応時間  
20 が $10$ 秒未満であると、十分な反応性が得られないため反応ムラを生じる恐れがあり、硫黄原子が偏在化する恐れがある。反応時間が $600$ 秒を超えると、生産性が低下する。

- 前記スルホン化処理された不織布は、水、アルカリ水溶液等で洗浄されて硫黄原子を含む官能基が付与された不織布が得られる。また、必要  
25 に応じてスルホン化の前後に他の親水化処理を本発明の効果を損なわない範囲で施してもよい。他の親水化処理としては、親水性界面活性剤処

理、ビニルモノマーのグラフト共重合処理、フッ素ガス処理、コロナ放電処理、プラズマ処理等の単独処理、あるいは2以上組み合わせた処理が挙げられる。

次いで、前記スルホン化処理された不織布は、熱プレス処理が施されて、得られる不織布の比表面積を  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の範囲となるように比表面積を調整するとよい。1対のプレス機としては、ロール型、平板型等が挙げられるが、生産性を考慮すると平ロール型のカレンダー加工機を用いることが好ましい。不織布の比表面積を調整する手段の一例としては、 $40^\circ\text{C}$ より高く、不織布を構成する繊維の熔融する温度より  $30^\circ\text{C}$ 以上低い温度の1対のプレス機を用いて、熱プレス処理することが好ましい。より好ましい加工温度の下限は、 $50^\circ\text{C}$ より高い温度である。より好ましい加工温度の上限は、構成繊維の熔融する温度より  $50^\circ\text{C}$ 以上低い温度である。さらに好ましい加工温度の上限は、ポリオレフィン熱接着性短繊維の熔融する温度より  $50^\circ\text{C}$ 以上低い温度である。加工温度が低すぎると、不織布の幅方向で厚み斑が生じるか、あるいは加工後不織布の厚みが復元する（厚み回復）現象を引き起こす恐れがある。加工温度が不織布の構成繊維の熔融する温度より  $30^\circ\text{C}$ 低い温度を超えると、不織布表面の繊維間空隙が閉塞されて、不織布の比表面積が減少する恐れがある。さらに、スルホン化処理により付与された硫黄原子を含む官能基が劣化して減衰する恐れがある。

前記プレス処理における線圧は、 $150 \text{ N/cm}$ 以上、 $1500 \text{ N/cm}$ 以下であることが好ましい。より好ましい線圧の下限は、 $200 \text{ N/cm}$ である。さらに好ましい線圧の下限は、 $300 \text{ N/cm}$ である。より好ましい線圧の上限は、 $1000 \text{ N/cm}$ である。さらに好ましい線圧の上限は、 $800 \text{ N/cm}$ である。線圧が  $150 \text{ N/cm}$ 未満であると、厚み加工が不安定になるだけでなく、構成する繊維を扁平化の度

合いが小さく、所望の比表面積を得ることが困難となる恐れがある。線圧が1500N/cmを超えると、不織布表面がフィルム化し易い傾向となり、不織布の比表面積が減少する恐れがある。

#### 実施例

- 5 以下、本発明の内容について実施例を挙げて説明する。なお、セパレータ材料の厚み、不織布の引張強さ、不織布比表面積、ポリオレフィン分割型複合短繊維の割繊率は、以下の方法により測定した。

##### [厚み]

- 175kPa荷重（JIS-B-7502に準じたマイクロメーター  
10 による測定）により、3枚の試料のそれぞれ異なる10箇所では厚みを測定し、計30箇所の平均値を求めた。

##### [不織布の引張強さ]

- JIS-L-1096に準じ、不織布の縦方向に対して、幅5cm、長さ15cmの試料片をつかみ間隔10cmで把持し、定速伸長型引張試験機を用いて引張速度30cm/分で伸長し、切断時の荷重値を引張強さとした。  
15

##### [不織布比表面積]

- 比表面積計（トライスター3000形、（株）島津製作所製）を用いて測定した。不織布を3cm×8cm角に切断した後、測定セルに採る。温度60℃で2時間脱ガス処理した後、窒素ガスを用いた多点BET法  
20 で測定した。

##### [割繊率]

不織布の長手方向が断面となるように束ねて1mm径の穴のあいた金属プレートに通し、電子顕微鏡を用いて400倍に拡大して、割繊された極細短繊維の割合を算出して求めた。

- 25 実施例及び比較例に用いられる繊維原料を以下のとおり準備した。

##### [繊維1]

第1成分を融点240℃のメチルペンテン共重合体とし、第2成分を融点163℃のポリプロピレンとして、複合比が50:50、図1Aに示す繊維断面を有する繊維度2.2dtex、繊維長6mmの8分割型複合短繊維（大和紡績（株）製、商品名DF-3）を用いた。

5     [繊維2]

第1成分を融点132℃の高密度ポリエチレン（日本ポリケム（株）製）とし、第2成分を融点163℃のポリプロピレン（日本ポリケム（株）製）として、複合比が50:50、中空率が17.5%である図1Dに示す繊維断面を有する繊維度1.7dtex、繊維長6mmの8分割型複合短繊維を準備した。

      [繊維3]

繊維1と同じ樹脂の組み合わせで、図1Eに示す繊維断面を有する繊維度2.2dtex、繊維長6mmの16分割型複合短繊維を用いた。

      [繊維4]

15     繊維1と同じ樹脂の組み合わせで、中空率が7.3%である図1Fに示す繊維断面を有する繊維度2.2dtex、繊維長6mmの16分割型複合短繊維を用いた。

      [繊維5]

20     鞘成分を融点132℃の高密度ポリエチレンとし、芯成分を融点163℃のポリプロピレンとして、複合比が50:50、繊維度1.7dtex、繊維長10mmの同心円鞘芯型複合繊維（大和紡績（株）製、商品名NBF（H））を用いた。

      [繊維6]

25     鞘成分を融点118℃のメタロセン触媒ポリエチレン（宇部興産（株）製）とし、芯成分を融点163℃のポリプロピレン（日本ポリケム（株）製）として、複合比が50:50、繊維度1.1dtex、繊維長1

0 mmの同心円鞘芯型複合繊維を準備した。

[繊維 7]

融点 163℃のポリプロピレンからなり、繊維度 1.3 dtex、繊維長 10 mm、繊維強度 7.1 cN/dtexのポリプロピレン繊維（大和紡績  
5 （株）製、商品名 PNH C）を用いた。

[繊維 8]

融点 163℃のポリプロピレンからなり、繊維度 0.8 dtex、繊維長 10 mm、繊維強度 5.7 cN/dtexのポリプロピレン繊維（大和紡績  
（株）製、商品名 P Z）を用いた。

10 [実施例 1]

繊維 1 を 40 mass%、繊維 5 を 40 mass%、繊維 7 を 20 mass% 混合して 0.5 mass% の濃度になるように水分散スラリーを調製し、パルパーを用い攪拌時間 60 min、回転数 1000 rpm で繊維 1 に割繊維処理を施した。得られた水分散スラリーを円網式湿式抄紙機及び短網式湿式抄紙  
15 機からそれぞれ目付 35 g/m<sup>2</sup> の湿式抄紙ウェブを作製して抄き合わせ、次いでシリンドラードライヤー機を用いて温度 135℃、線圧 40 N/cm で熱処理を施して、主として不織布表層部の繊維 1、繊維 5、及び繊維 7 を扁平化させるとともに、繊維 5 の鞘成分を熔融させて構成する繊維同士を接着させて湿式抄紙を得た。得られた湿式抄紙において、  
20 繊維 1 は約 60% が割繊維して極細短繊維が発現していた。

次いで、前記湿式抄紙に、孔径 0.1 mm のオリフィスが 0.6 mm の間隔で設けられたノズルから水圧 3 MPa、4 MPa、8 MPa の柱状水流を不織布の表側及び裏側にそれぞれ噴射して、未分割の繊維 1 を割繊維させるとともに主として不織布表層部の繊維を解いて再配列させた。  
25 次いで熱風ドライヤーを用いて 120℃ で乾燥して、水流交絡処理された湿式不織布を得た。前記湿式不織布において繊維 1 は、約 95% が割

織して極細短繊維を発現していた。

次いで、前記湿式不織布に $\text{SO}_3$ ガス処理機を用いて、濃度8 vol%の $\text{SO}_3$ ガス雰囲気下で、反応温度60℃、反応時間60秒でスルホン化処理を施した。次に、水酸化ナトリウム5%溶液で中和、60℃の温水  
5 で洗浄後、70℃のドラム式乾燥機で乾燥後、ワインダーで巻き取ってスルホン化不織布を得た。

次いで、前記スルホン化不織布をロール温度60℃、線圧650 N/cmのカレンダーロールを用いてカレンダー処理を施して、主として不織布表層部を構成する繊維を扁平化するとともに厚みを調整し、本発明  
10 のセパレータ材料を得た。得られたセパレータ材料は、ポリオレフィン熱接着性短繊維により接着され、不織布表層部を構成する繊維の扁平化の割合が不織布内部よりも多くなっていた。

#### [実施例2]

実施例1の湿式抄紙に水流交絡処理を施した湿式不織布に、 $\text{SO}_3$ ガス  
15 処理機を用いて、濃度8 vol%の $\text{SO}_3$ ガス雰囲気下で、反応温度60℃、反応時間90秒でスルホン化処理を施した。次に、水酸化ナトリウム5%溶液で中和、60℃の温水で洗浄後、70℃のドラム式乾燥機で乾燥後、ワインダーで巻き取ってスルホン化不織布とした以外は、実施例1と同様の方法で本発明のセパレータ材料を得た。得られたセパ  
20 レータ材料は、ポリオレフィン熱接着性短繊維により接着され、不織布表層部を構成する繊維の扁平化の割合が不織布内部よりも多くなっていた。

#### [実施例3]

実施例1の構成繊維に代わり、繊維2を40 mass%、繊維6を40 mass%、繊維7を20 mass%混合した以外は、実施例1と同様の方法で  
25 本発明のセパレータ材料を得た。なお、得られた湿式抄紙における繊維2の割繊維率は、約70%であった。また、湿式抄紙を水流交絡処理して



得られた湿式不織布における繊維 2 の割繊維率は、約 95 % であった。得られたセパレータ材料は、ポリオレフィン熱接着性短繊維により接着され、不織布表層部を構成する繊維の扁平化の割合が不織布内部よりも多くなっていた。

5      [実施例 4]

実施例 1 の構成繊維に代わり、繊維 3 を 40 mass %、繊維 5 を 40 mass %、繊維 7 を 20 mass % 混合し、円網式湿式抄紙機及び短網式湿式抄紙機からそれぞれ目付 30 g/m<sup>2</sup> の湿式抄紙ウェブを作製して抄き合わせた以外は、実施例 1 と同様の方法で本発明のセパレータ材料を得た。なお、得られた湿式抄紙における繊維 3 の割繊維率は、約 40 % であった。また、湿式抄紙を水流交絡処理して得られた湿式不織布における繊維 3 の割繊維率は、約 90 % であった。得られたセパレータ材料は、ポリオレフィン熱接着性短繊維により接着され、不織布表層部を構成する繊維の扁平化の割合が不織布内部よりも多くなっていた。

15      [実施例 5]

実施例 1 の構成繊維に代わり、繊維 3 を 40 mass %、繊維 5 を 40 mass %、繊維 7 を 20 mass % 混合し、円網式湿式抄紙機及び短網式湿式抄紙機からそれぞれ目付 30 g/m<sup>2</sup> の湿式抄紙ウェブを作製して抄き合わせ、次いでシリンダードライヤー機を用いて温度 135℃、線圧 40 N/cm で熱処理を施して、主として不織布表層部の繊維 3、繊維 5、及び繊維 7 を扁平化させるとともに、繊維 5 の鞘成分を熔融させて構成する繊維同士を接着させて湿式抄紙を得た。得られた湿式抄紙において、繊維 3 は約 40 % が割繊維して極細短繊維が発現していた。

次いで、前記湿式抄紙に、孔径 0.1 mm のオリフィスが 0.6 mm の間隔で設けられたノズルから水圧 5 MPa、8 MPa、10 MPa の柱状水流を不織布の表側及び裏側にそれぞれ噴射して、未分割の繊維 3

を割繊させるとともに主として不織布表層部の繊維を解いて再配列させた。次いで熱風ドライヤーを用いて120℃で乾燥して、水流交絡処理された湿式不織布を得た。前記湿式不織布において繊維3は、約95%が割繊して極細短繊維を発現していた。

- 5 水流交絡処理以降は、実施例1と同様の方法で本発明のセパレータ材料を得た。得られたセパレータ材料は、ポリオレフィン熱接着性短繊維により接着され、不織布表層部を構成する繊維の扁平化の割合が不織布内部よりも多くなっていた。

〔実施例6〕

- 10 実施例4の構成繊維に代わり、繊維4を40mass%、繊維5を40mass%、繊維7を20mass%混合した以外は、実施例4と同様の方法で本発明のセパレータ材料を得た。なお、得られた湿式抄紙における繊維4の割繊率は、約60%であった。また、湿式抄紙を水流交絡処理して得られた湿式不織布における繊維4の割繊率は、約95%であった。得られたセパレータ材料は、ポリオレフィン熱接着性短繊維により接着され、不織布表層部を構成する繊維の扁平化の割合が不織布内部よりも多くなっていた。

〔比較例1〕

- 構成繊維として、繊維1を20mass%、繊維5を40mass%、繊維8を40mass%混合し、実施例1と同様の方法で湿式抄紙を作製した。次いで、前記湿式抄紙に水流交絡処理を行わず、SO<sub>3</sub>ガス処理機を用いて、濃度8vol%のSO<sub>3</sub>ガス雰囲気下で、反応温度35℃、反応時間60秒でスルホン化処理を施した以降の条件は、実施例1と同様の方法で比較用セパレータ材料を得た。なお、得られた湿式抄紙における繊維1の割繊率は約60%であった。

〔比較例2〕

繊維 1 を 40 mass%、繊維 5 を 40 mass%、繊維 7 を 20 mass% 混合して 0.5 mass% の濃度になるように水分散スラリーを調製し、パルパーを用い攪拌時間 30 min、回転数 1000 rpm で繊維 1 に割繊処理を施した。得られた水分散スラリーを円網式湿式抄紙機及び短網式湿式抄紙機からそれぞれ目付 35 g/m<sup>2</sup> の湿式抄紙ウェブを作製して抄き合わせ、次いでシリンドラードライヤー機を用いて温度 135℃、線圧 40 N/cm で熱処理を施して、湿式抄紙を得た。得られた湿式抄紙において、繊維 1 は約 30% が割繊して極細短繊維が発現していた。

次いで、前記湿式抄紙に、孔径 0.1 mm のオリフィスが 0.6 mm の間隔で設けられたノズルから水圧 3 MPa、4 MPa、8 MPa の柱状水流を不織布の表側及び裏側にそれぞれ噴射して、未分割の繊維 1 を割繊させるとともに不織布表面の繊維を解いて再配列させた。次いで熱風ドライヤーを用いて 135℃ で乾燥するとともに繊維 5 の鞘成分を溶解させて構成繊維同士を強固に熱接着して、水流交絡処理された湿式不織布を得た。前記湿式不織布において繊維 1 は、約 65% が割繊して極細短繊維を発現していた。

そして、前記水流交絡処理された湿式不織布は、実施例 1 と同様の方法でスルホン化処理及びカレンダー処理を施して、比較用のセパレータ材料を得た。

20 以上の実施例、比較例の結果をまとめて表 1～2 に示す。

表 1

			実 施 例					
			1	2	3	4	5	6
繊維含有量 (mass%)	分割型 複合 短繊維	繊維 1	40	40	0	0	0	0
		繊維 2	0	0	40	0	0	0
		繊維 3	0	0	0	40	40	0
		繊維 4	0	0	0	0	0	40
	熱接着性 短繊維	繊維 5	40	40	0	40	40	40
		繊維 6	0	0	40	0	0	0
	高強度織 維	繊維 7	20	20	20	20	20	20
		繊維 8	0	0	0	0	0	0
割繊維率 (%)			95	95	95	90	95	95
不織布見掛け比表面積 (m <sup>2</sup> /g)			0.529	0.529	0.554	0.750	0.777	0.688
不織布比表面積 (m <sup>2</sup> /g)			0.85	0.87	0.71	1.09	0.94	0.97
比表面積増加率 (%)			161	164	128	145	121	141
目付 (g/m <sup>2</sup> )			69	74	71	60	60	62
厚み (μm)			181	178	187	198	193	191
不織布縦方向引張強さ (N/5cm)			136	147	210	112	122	137
E S C A 法	C (atom%)		95.24	80.59	92.12	94.03	92.91	92.41
	O (atom%)		3.47	13.31	5.71	4.31	5.02	5.21
	S (atom%)		0.91	4.24	1.53	1.16	1.44	1.52
	N a (atom%)		0.37	1.86	0.65	0.49	0.63	0.86
	(S/C)E×10 <sup>-3</sup>		9.55	52.6	16.6	12.34	15.5	16.44
フラスコ燃焼法	(S/C)B×10 <sup>-3</sup>		4.17	5.91	3.91	3.50	3.36	3.49
スルホン化深度			2.29	8.90	4.25	3.53	4.61	4.71
突き刺し強力 (N)			11.1	11.5	18.5	8.2	7.8	8.8
耐熱アルカリ質量減少量 (mass %)			1.7	2.5	1.7	1.0	0.75	0.54

表 2

			比 較 例	
			1	2
繊維含有量 (mass%)	分割型 複合 短繊維	纖維 1	20	40
		纖維 2	0	0
		纖維 3	0	0
		纖維 4	0	0
	熱接着性 短繊維	纖維 5	40	40
		纖維 6	0	0
	高強度織 維	纖維 7	0	20
		纖維 8	40	0
割繊維率 (%)			60	65
不織布見掛け比表面積 (m <sup>2</sup> /g)			0.408	0.45
不織布比表面積 (m <sup>2</sup> /g)			0.45	0.56
比表面積増加率 (%)			110	124
目付 (g/m <sup>2</sup> )			68	70
厚み (μ m)			190	183
不織布縦方向引張強さ (N/5cm)			159	172
E S C A 法	C (atom%)		89.9	90.2
	O (atom%)		7.22	5.29
	S (atom%)		2.81	4.28
	N a (atom%)		0.17	0.23
	(S/C)E×10 <sup>-3</sup>		31.29	47.45
ワシロ燃焼法	(S/C)B×10 <sup>-3</sup>		2.52	3.34
スルホン化深度			12.4	14.21
突き刺し強力 (N)			12.2	13.4
耐熱アルカリ質量減少量 (mass %)			5.5	4.9

- 実施例 1～6 のセパレータ材料は、不織布の比表面積が 0.5～1.5 m<sup>2</sup>/g の範囲となるように、繊維 1～4 の分割型複合短繊維はポリオレフィン極細短繊維に割繊維され、繊維 5 又は繊維 6 のポリオレフィン熱接着性短繊維及び繊維 7 のポリオレフィン高強度短繊維は扁平化されていた。このため、スルホン化強度が大きいにもかかわらず、スルホン化深度の値を小さくすることができた。その結果、セパレータの表面付近と内部との間におけるスルホン化強度の偏在がほとんどなく、耐熱アルカリ質量減少率はいずれも 3 mass% 以下と小さく、電池の自己放電性

能に寄与するものであった。

さらに、実施例 1～6 のセパレータ材料は、所望のスルホン化強度及びスルホン化深度を満たすとともに、不織布の引張強さも高く、電池組み込み時の工程性及び耐ショート性に寄与するものであった。

- 5 一方、比較例 1 のセパレータ材料は、比表面積は  $0.45 \text{ m}^2/\text{g}$  と小さく、スルホン化深度は 12 を超えていた。その結果、耐熱アルカリ質量減少率は  $5.5 \text{ mass}\%$  と大きくなり、電池の自己放電性能に寄与するものではなかった。比較例 2 のセパレータ材料も、比表面積が  $0.56 \text{ m}^2/\text{g}$  と小さく、スルホン化深度は 12 を超えていた。その結果、  
10 耐熱アルカリ質量減少率は  $4.9 \text{ mass}\%$  と大きく、電池の自己放電性能に寄与するものでなかった。

- 以上のとおり、本発明のセパレータ材料は、繊維度  $0.5 \text{ dtex}$  未満のポリオレフィン短繊維と、ポリオレフィン熱接着性短繊維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短繊維が扁平化され、構成する繊維  
15 を接着した熱接着不織布で構成されたスルホン化不織布であり、所望の不織布の比表面積、不織布表面及び不織布内部における硫黄原子量の分布、スルホン化深度を満たすことにより、充放電を繰り返したときの自己放電性能が高いとともに、電池組み込み時の工程性や耐ショート性も高い電池を得ることが確認できた。

- 20 また本発明のセパレータ材料は、他のポリオレフィン短繊維としてポリオレフィン高強度短繊維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン高強度短繊維が扁平化された不織布とすることにより、不織布引張強さをより向上させることができる。

#### 産業上の利用可能性

- 25 本発明のセパレータ材料は、アルカリ二次電池、リチウムイオン二次電池、あるいは電気二重層キャパシタ、コンデンサー等の電気化学素子、

あるいはイオン交換セパレータ（イオンキャッチャー）等に用いられ、特に、自己放電性能が高いので、ニッケル－カドミウム電池、ニッケル－亜鉛電池、ニッケル－水素電池等のアルカリ二次電池に好適である。

5 本発明のアルカリ二次電池用セパレータは、電池の自己放電性能が改良されており、一般民生用電池等に用いられ、特に電気自動車（P E V）やハイブリッド車（H E V）用に好適である。

## 請求の範囲

1. 繊維度 0.5 dtex 未満のポリオレフィン極細短繊維と他のポリオレフィン短繊維からなり、他のポリオレフィン短繊維としてポリオレフィン熱接着性短繊維を含み、少なくとも一部の前記ポリオレフィン熱接着性短繊維が扁平化されて構成する繊維を接着した、スルホン化されてなる不織布であり、
- 5 前記不織布の比表面積が  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の範囲を満たすとともに下記の範囲を満たすセパレータ材料。
- (1) 前記不織布における電子分光法 (ESCA) により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_E$  が、 $5 \times 10^{-3}$  以上  $60 \times 10^{-3}$  以下の範囲である。
- (2) 前記不織布におけるフラスコ燃焼法により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_B$  が、 $2.5 \times 10^{-3}$  以上  $7 \times 10^{-3}$  以下の範囲である。
- 15 (3)  $(S/C)_E$  と  $(S/C)_B$  の比  $[(S/C)_E / (S/C)_B]$  (スルホン化深度) が、1.5 以上 12 以下の範囲である。
2. 前記スルホン化深度が、1.5 以上 9 以下の範囲である請求項 1 に記載のセパレータ材料。
3. 前記不織布における JIS-L-1096 で測定される不織布縦方向の引張強さが  $100 \text{ N}/5 \text{ cm}$  以上である請求項 1 に記載のセパレータ材料。
- 20 4. 前記不織布の厚み方向において、不織布表層部を構成する繊維の扁平化の割合が不織布内部よりも多い請求項 1 に記載のセパレータ材料。
5. 前記不織布を 100 質量部としたとき、ポリオレフィン極細短繊維が 20 質量部以上 80 質量部以下の範囲にあり、他のポリオレフィン短繊維が 80 質量部以下 20 質量部以上の範囲にあり、他のポリオレフィ
- 25



ン短繊維のうちポリオレフィン熱接着性短繊維が 50 mass% 以上 90 mass% 以下の範囲で含有する請求項 1 に記載のセパレータ材料。

6. 前記他のポリオレフィン短繊維が、ポリオレフィン熱接着性短繊維以外に繊維強度 5 cN/dtex 以上のポリオレフィン高強度短繊維を含む

5 請求項 1 に記載のセパレータ材料。

7. 前記ポリオレフィン極細短繊維の繊維度が、0.03 dtex 以上 0.3 dtex 以下の範囲にある請求項 1 に記載のセパレータ材料。

8. 前記ポリオレフィン極細短繊維が、少なくとも一部の分割型複合短繊維を割繊して得られる短繊維である請求項 1 に記載のセパレータ材料。

10 9. 前記分割型複合短繊維が、ポリメチルペンテン樹脂を 1 成分とする請求項 8 に記載のセパレータ材料。

10. 前記他のポリオレフィン短繊維の繊維度が、0.5 dtex 以上 5 dtex 以下の範囲である請求項 1 に記載のセパレータ材料。

11. 前記不織布が、水流交絡処理されてなる湿式不織布である請求項 15 1 に記載のセパレータ材料。

12. 前記スルホン化が、SO<sub>3</sub>ガスによる硫黄原子を含む官能基の導入である請求項 1 に記載のセパレータ材料。

13. 繊維度 0.5 dtex 未満のポリオレフィン極細短繊維と他のポリオレフィン短繊維からなり、他のポリオレフィン短繊維としてポリオレフィン熱接着性短繊維を含む繊維を湿式抄紙し、  
20

前記ポリオレフィン熱接着性短繊維が熔融する温度で熱処理して、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短繊維を扁平化して構成繊維を熱接着させ、

次いで、水流交絡処理を施して構成する繊維同士を交絡させ、

25 その後、スルホン化処理を施して硫黄原子を含む官能基を付与し、

次いで、熱プレス処理を施して、不織布の比表面積を 0.6 m<sup>2</sup>/g

以上 1.  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の範囲とするセパレータ材料の製造方法。

14. 前記湿式抄紙する前工程において、分割型複合繊維と、ポリオレフィン熱接着性短繊維を含む他のポリオレフィン短繊維とを準備し、少なくとも一部の分割型複合繊維を予備的に割繊させて、繊維度  $0.5 \text{ dtex}$  未満のポリオレフィン極細短繊維を得る請求項 13 に記載のセパレータ材料の製造方法。

15. 前記水流交絡処理を施した後、ポリオレフィン熱接着性短繊維の融点未満の温度で熱処理をして、その後スルホン化処理を施す請求項 13 に記載のセパレータ材料の製造方法。

16. 前記他のポリオレフィン短繊維が、ポリオレフィン熱接着性短繊維以外に繊維強度  $5 \text{ cN/dtex}$  以上のポリオレフィン高強度短繊維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン高強度短繊維を扁平化させた湿式抄紙である請求項 13 に記載のセパレータ材料の製造方法。

17. 前記スルホン化処理が、温度  $40^\circ\text{C}$  以上  $90^\circ\text{C}$  以下の範囲からなる  $\text{SO}_3$  ガス処理である請求項 13 に記載のセパレータ材料の製造方法。

18. 前記水流交絡処理が、水圧  $2 \text{ MPa}$  以上  $10 \text{ MPa}$  以下の範囲で水流を噴射してなる請求項 13 に記載のセパレータ材料の製造方法。

19. 前記熱プレス処理が、 $40^\circ\text{C}$  より高く、構成する繊維の熔融する温度より  $30^\circ\text{C}$  以上低い温度の一对のカレンダーロールを用いて、前記不織布を線圧  $150 \text{ N/cm}$  以上  $1500 \text{ N/cm}$  以下の範囲で加圧するカレンダーロール処理である請求項 13 に記載のセパレータ材料の製造方法。

20. 前記不織布を構成する繊維の比表面積から算出した不織布の見掛け比表面積に対する、不織布の比表面積の割合（比表面積増加率）が、 $115\%$  以上  $200\%$  以下の範囲となるように調整する請求項 13 に記載のセパレータ材料の製造方法。

- 2 1. 繊維度 0.5 dtex 未満のポリオレフィン極細短繊維と他のポリオレフィン短繊維からなり、他のポリオレフィン短繊維としてポリオレフィン熱接着性短繊維を含み、少なくとも一部の前記ポリオレフィン熱接着性短繊維が扁平化されて構成する繊維を接着した、スルホン化されてなる不織布であり、

前記不織布の比表面積が  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の範囲を満たすとともに下記の範囲を満たすセパレータ材料からなるアルカリ二次電池用セパレータ。

- (1) 前記不織布における電子分光法 (ESCA) により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_E$  が、 $5 \times 10^{-3}$  以上  $60 \times 10^{-3}$  以下の範囲である。
- (2) 前記不織布におけるフラスコ燃焼法により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_B$  が、 $2.5 \times 10^{-3}$  以上  $7 \times 10^{-3}$  以下の範囲である。
- 15 (3)  $(S/C)_E$  と  $(S/C)_B$  の比  $[(S/C)_E / (S/C)_B]$  (スルホン化深度) が、1.5 以上 12 以下の範囲である。

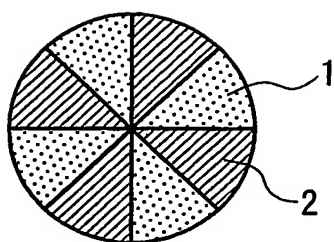


FIG. 1A

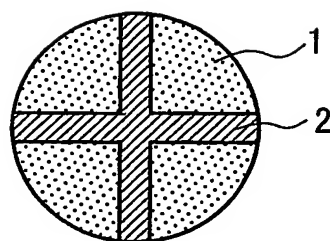


FIG. 1B

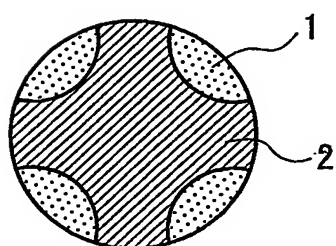


FIG. 1C

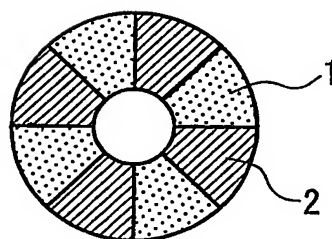


FIG. 1D

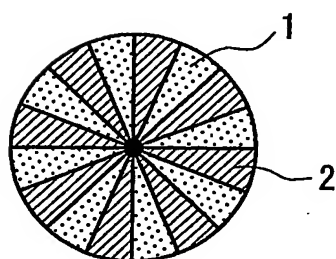


FIG. 1E

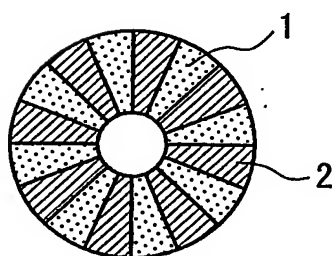


FIG. 1F

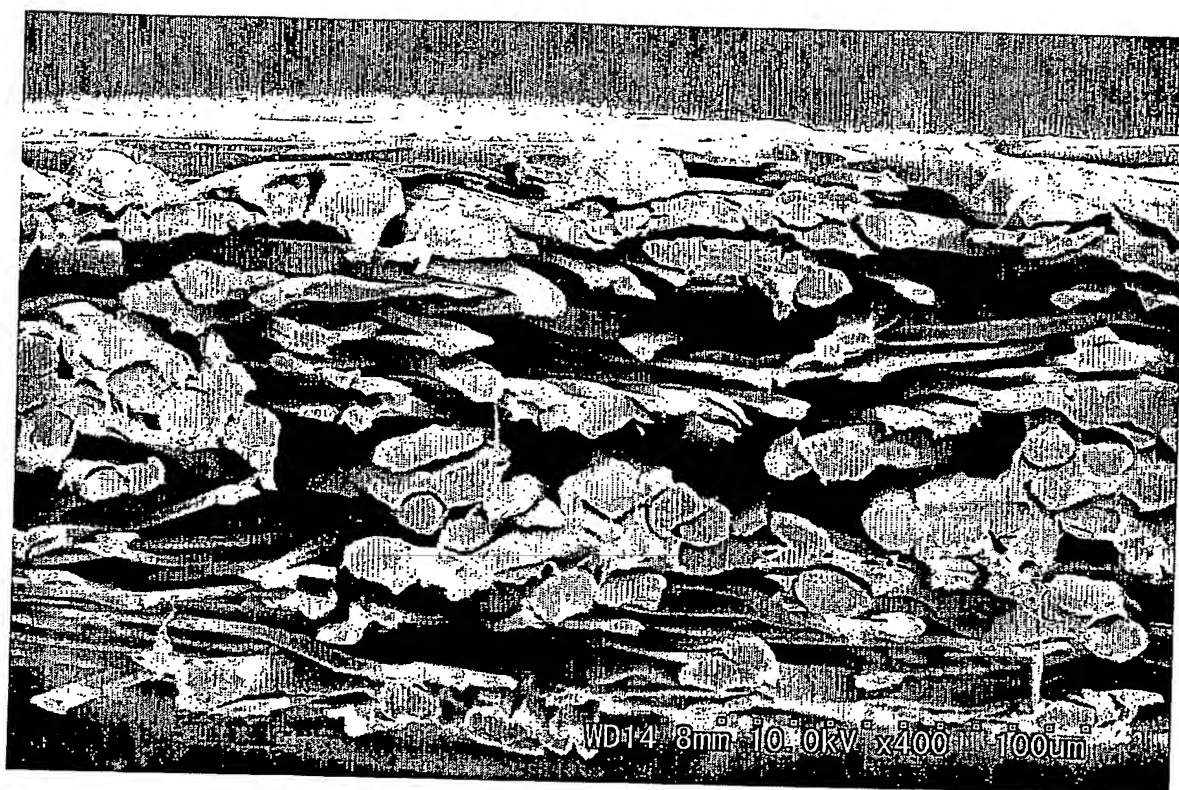


FIG. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000625

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M2/16, D04H1/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M2/16, D04H1/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-25528 A (Daiwabo Co., Ltd.), 25 January, 2002 (25.01.02), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0012] to [0039]; examples (Family: none)	1-21
A	JP 2001-307710 A (Daiwabo Co., Ltd.), 02 November, 2001 (02.11.01), Claims 1 to 12; Par. Nos. [0012] to [0026]; examples (Family: none)	1-21
A	JP 2001-143682 A (Tonen Tapyrus Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0014] to [0030]; examples (Family: none)	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 May, 2004 (28.05.04)

Date of mailing of the international search report  
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer.

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000625

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-164191 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 16 June, 2000 (16.06.00), Claims 1 to 6; mode for carrying out the invention; examples & EP 989619 A1 & US 6423445 B1	1-21
A	JP 11-297295 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 29 October, 1999 (29.10.99), Claims 1 to 18; mode for carrying out the invention; examples (Family: none)	1-21
A	JP 11-297294 A (Toyobo Co., Ltd.), 29 October, 1999 (29.10.99), Claims 1 to 6; mode for carrying out the invention; examples (Family: none)	1-21
A	JP 11-67182 A (Tonen Tapyrus Co., Ltd.), 09 March, 1999 (09.03.99), Claims 1 to 4; mode for carrying out the invention; examples (Family: none)	1-21
P,A	JP 2003-31200 A (Daiwabo Co., Ltd.), 31 January, 2003 (31.01.03), Claims 1 to 8; mode for carrying out the invention; examples (Family: none)	1-21
P,A	JP 2003-59482 A (Daiwabo Co., Ltd.), 28 February, 2003 (28.02.03), Claims 1 to 11; mode for carrying out the invention; examples (Family: none)	1-21
P,A	JP 2003-142061 A (Japan Polychem Corp.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claims 1 to 5; mode for carrying out the invention; examples (Family: none)	1-21

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/000625

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup>. H01M 2/16, D04H 1/54

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup>. H01M 2/16, D04H 1/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-25528 A, (大和紡績株式会社), 2002. 01. 25 請求項1-9, 段落0012-0039, 実施例 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2001-307710 A, (大和紡績株式会社), 2001. 11. 02 請求項1-12, 段落0012-0026, 実施例 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2001-143682 A, (東燃タピルス株式会社), 2001. 05. 25 請求項1-8, 段落0014-0030, 実施例 (ファミリーなし)	1-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 05. 2004

国際調査報告の発送日

15. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X 9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477



## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-164191 A, (日本バイリーン株式会社), 2000. 06. 16 請求項1-6, 発明の実施の形態及び実施例 & EP 989619 A1 & US 6423445 B1	1-21
A	JP 11-297295 A, (工業技術院長), 1999. 10. 29 請求項1-18, 発明の実施の形態及び実施例 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 11-297294 A, (東洋紡績株式会社), 1999. 10. 29 請求項1-6, 発明の実施の形態及び実施例 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 11-67182 A, (東燃タピルス株式会社), 1999. 03. 09 請求項1-4, 発明の実施の形態及び実施例 (ファミリーなし)	1-21
P, A	JP 2003-31200 A, (大和紡績株式会社), 2003. 01. 31 請求項1-8, 発明の実施の形態及び実施例 (ファミリーなし)	1-21
P, A	JP 2003-59482 A, (大和紡績株式会社), 2003. 02. 28 請求項1-11, 発明の実施の形態及び実施例 (ファミリーなし)	1-21
P, A	JP 2003-142061 A, (日本ポリケム株式会社), 2003. 05. 16 請求項1-5, 発明の実施の形態及び実施例 (ファミリーなし)	1-21